

# 曙红敏化重铬酸盐明胶光声光谱的研究

蔡铁权 杜 浩 陈钢进 方健文

(浙江师范大学信息光学研究所, 金华 321004)

郭履容 戴朝明

(四川大学物理系, 成都 610064)

**摘 要** 用曙红敏化重铬酸盐明胶全息记录材料。用光声光谱技术测定了这种材料的光能吸收光谱。实验的结果表明, 曙红是一种新的有价值的重铬酸盐明胶光谱增感染料, 可以在 514.5 nm 处形成强吸收峰, 这对于记录彩色全息图和制作全息光学元件是有利的; 光声光谱技术在全息记录材料的光谱增感与光化学过程的测量中, 是一种极其灵敏又十分有效的方法。

**关键词** 重铬酸盐明胶, 全息记录材料, 曙红, 光声光谱, 光谱增感, 全息图。

## 1 引 言

重铬酸盐明胶作为一种优良的相位型全息记录材料, 其记录全息图时曝光所需的光能量密度大是其主要的缺点之一。重铬酸盐明胶的感光范围, 一般在蓝光、紫光与紫外光波段, 其记录全息图曝光所需能量密度约是卤化银乳胶的  $10^2 \sim 10^5$  倍<sup>[1]</sup>。根据 Lin 的报导<sup>[2]</sup>, 在 488.0 nm 处曝光所需光能量密度也约为卤化银乳胶的 100 倍。利用合适的染料敏化可使重铬酸盐明胶的感光范围扩大到红光。Graube 用酸性坚牢紫 BG 染料敏化重铬酸盐明胶, 在 632.8 nm 处的曝光能量密度与 Lin 的报道相比约大 5 倍<sup>[3]</sup>。Akagi 用亚甲蓝染料敏化重铬酸盐明胶, 在 632.8 nm 处的曝光能量密度与 Lin 的报道相比约大 10 倍<sup>[4]</sup>。亚甲蓝敏化重铬酸盐明胶在 514.5 nm 处的曝光能量密度是 488.0 nm 处的 6 倍<sup>[5]</sup>。这在彩色全息图的记录与某些应用中也是不利的。

对于全息记录材料感光性能的评价, 传统的做法就是测定制作具有一定衍射效率值的全息图曝光所需的光能量密度, 上述所引录的参考文献都是这样做的。然而, 影响重铬酸盐明胶全息图衍射效率的其它因素还很多<sup>[6, 7]</sup>。目前对重铬酸盐明胶全息图形成的机理也还没有完全理解<sup>[8]</sup>, 因此, 这样的测定结果有很大的局限性。

本文采用光声光谱技术测定全息记录材料感光的光谱范围与光能吸收的强弱。其取样与检测简便、迅速、准确、灵活, 从中能获取更多的光反应过程中的信息<sup>[9]</sup>。

## 2 样品制备与实验测量方法

### 2.1 样品制备

1) 用 Meyerhofer 漂白卤化银全息干版的方法<sup>[10]</sup>制备明胶版或自涂干版, 胶膜厚度 13~18  $\mu\text{m}$ , 干版初始偏置硬度值  $H_m = 21.85$  (PMT-3 型显微硬度计测量) 左右。

2) 干燥后的干版分别在下列各种敏化液(20°C)中浸 5 min.。敏化液为: (1) 5% 重量比重铬酸铵水溶液; (2)  $10^{-3}$  mol/l 亚甲蓝水溶液; (3)  $10^{-3}$  mol/l 曙红水溶液。每种溶液中都加入适量乙二胺四乙酸(EDTA)。

3) 敏化后的干版在黑暗中保存 12~18h, 环境温度  $\sim 25$  °C, 相对湿度  $\sim 75\%$ 。

4) 用玻璃刀从各干版上截取 7 mm  $\times$  7 mm 检测样品。

### 2.2 光声检测系统

实验设计的光声光谱测量系统如图 1 所示, 光源为大功率氙灯(750 W); 单色仪狭缝宽度为 1.5 mm, 波长扫描范围为 350~800 nm, 扫描速度为 160 nm/min.; 光声池为黄铜结构, 容积为 0.6  $\text{cm}^3$ ; 微音器 CHZ-13, 灵敏度为 50 mV/pa; 锁相放大器 SR530, 锁相时间常数为 3s。

### 2.3 测量方法

待光源稳定后, 将样品依次放入光声池进行测量, 样品数据经碳黑光声谱归一化处理。同一种干版换块测量三个样品, 得到的光声谱经归一化后再取平均值。

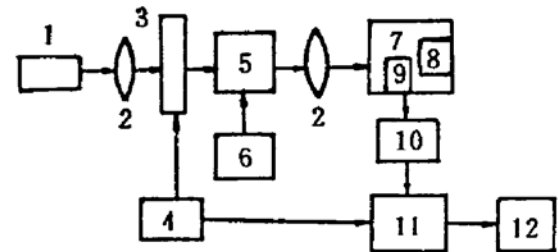


Fig. 1 PAS system for measurement. 1-source, 2-lens, 3-chopper, 4-chopper driver, 5-monochromator, 6-monochromator driver, 7-photoacoustic cell, 8-sample, 9-microphone, 10-preamplifier, 11-lock-in amplifier, 12-computer

## 3 实验结果

重铬酸铵、亚甲蓝、曙红敏化干版的光声光谱如图 2 所示。相同样品的吸收光谱如图 3 所示, 以与光声光谱作为对比。

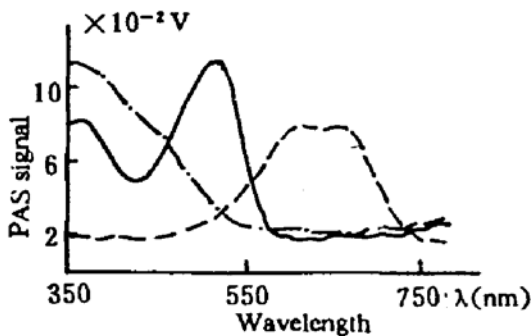


Fig. 2 PAS spectrum of various samples; eosin (solid line); methylene blue (dashed line); ammonium dichromate (dashed-dotted line)

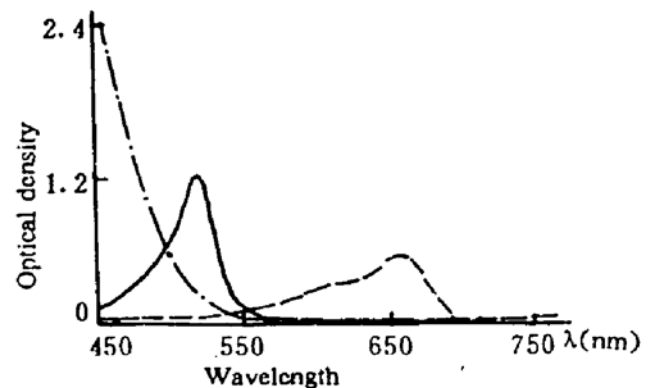


Fig. 3 Absorption spectrum of various samples; eosin (solid line); methylene blue (dashed line); ammonium dichromate (dashed-dotted line)

对比两种光谱可以得出: 曙红在 488.0 nm~550.0 nm 之间有一吸收峰, 特别是在 514.5

nm 处, 吸收达最大值, 约是其它两种样品的 6 倍, 而且比 488.0 nm 处的吸收也大得多。这在制作全息光学元件, 特别是在记录彩色李普曼(Lippmann)全息图中是很有利的<sup>[11]</sup>。光声光谱图线比吸收光谱精细, 得到的信息就更多。这种检测也避开了多种因素之间复杂的影响。

实验中观察到亚甲蓝的溶解度较小, 与重铬酸铵二者配伍禁忌, 当溶液中加入重铬酸铵时, 亚甲蓝几乎全部沉淀析出。按 Beer 定律, 有吸收作用的物质的浓度减低, 被吸收的辐射量即降低。一般解决的办法是加入 28% 浓度的氨水, 使溶液的 PH 值升高到 9, 在干版保存期间也必须保持这一碱性条件。但 PH 值的提高, 部分地降低了记录材料的感光能力<sup>[12]</sup>, 同时也增加实验的难度。曙红易溶于水, 与重铬酸铵兼容。

## 4 讨论和结论

重铬酸盐明胶全息图的形成, 依靠还原  $\text{Cr}^{6+}$  成为  $\text{Cr}^{3+}$  交联明胶分子而产生折射率调制。已有研究表明<sup>[13~15]</sup>, 当用可见光照射时, 许多染料在电子供体存在的条件下, 将起还原变化, 这些染料包括噻嗪、荧光素族的全部染料。许多含有二代和三代氮的螯合剂, 如乙二胺四乙酸(EDTA)、三乙醇胺等, 对于光激发染料分子可作为电子供体。染料还原变化成为无色形式, 这种无色染料能够成为强还原剂, 具有还原多种多样物质的能力, 包括金属离子  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ 。而且被染料敏化的重铬酸盐离子的光致还原致使这种物质对可见光谱任何部分的感光都是可能的, 这种物质的光谱增感由敏化染料的选择光谱所确定。在本文的实验中, 曙红作为重铬酸盐明胶的光谱增感染料, 是一种敏化剂。据报道<sup>[16]</sup>, 曙红在电子供体存在的条件下, 被光照产生还原变化的速率正比于所吸收的光的强度。这样, 当测量了曙红敏化重铬酸盐明胶干版的选择吸收光谱, 也就得到了这种全息记录材料被染料敏化后所产生的光谱增感的效果。

光声光谱与传统的吸收光谱对比, 也可清楚地看到二者的一致性, 印证了光声光谱检测的可行性, 也表明了光声光谱本身的优点。

## 参 考 文 献

- [1] K. S. Pennington, J. S. Harper, New phototechnology suitable for recording phase holograms and similar information in hardened gelatin. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 18(3): 80~84
- [2] L. H. Lin, Hologram formation in hardened dichromated gelatin films. *Appl. Opt.*, 1969, 8(5): 963~966
- [3] A. Graube, Holograms recorded with red light in dye sensitized dichromated gelatin. *Opt. Commun.*, 1973, 8(3): 251~253
- [4] M. Akagi, Spectral sensitization of dichromated gelatin. *Photogr. Sci. & Engng.*, 1974, 18(3): 248~250
- [5] T. Kubota, T. Ose, Lippmann color holograms recorded in methylene-blue-sensitized dichromated gelatin. *Opt. Lett.*, 1979, 4(9): 289~290
- [6] J. Kosar, *Light-Sensitive Systems*. 1st ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1965, 91~94
- [7] G. Manivannan, R. Changkakoti, R. A. Lessard, Cr(VI)- and Fe(III)-doped polymer systems as real-time holographic recording materials. *Opt. Engng.*, 1993, 32(4): 671~676
- [8] B. J. Chang, C. D. Leonard, Dichromated gelatin for the fabrication of holographic optical elements. *Appl. Opt.*, 1979, 18(4): 2407~2417
- [9] 殷庆瑞, 王通, 钱梦霖, 光声光热技术及其应用. 北京: 科学出版社, 1991, 1~6; 311~315
- [10] D. Meyerhofer, Phase holograms in dichromated gelatin. *RCA Rev.*, 1972, 33(1): 110~130
- [11] T. Kubota, Lippmann color holography. *J. Opt.*, 1991, 22(6): 267~273
- [12] A. Graube, Dye-sensitized dichromated gelatin for holographic optical element fabrication. *Photogr. Sci.*

*& Engng.*, 1978, **22**(1) : 37~41

- [13] G. K. Oster, G. Oster, Photochemical modifications of high polymers by visible light. *J. Polymer Sci.*, 1960, **48** (2) : 321~327
- [14] Y. Usui, H. Obata, M. Koizumi, Photoreduction of methylene blue by visible light in the aqueous solution containing certain kinds of inorganic salts. I. General features of the reaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1961, **34** (8) : 1049~1056
- [15] G. K. Oster, G. Oster, Photoreduction of metal ions by visible light. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**(21) : 5543~5545
- [16] G. Oster, A. H. Adelman, Long-lived states in photochemical reactions. I. Photoreduction of eosin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**(5) : 913~916

## A Study for Spectral Sensitization of Eosin Sensitized Dichromated Gelatin Using Photoacoustic Spectroscopy

Cai Tiequan\*      Du Hao      Chen Gangjin      Fang Jianwen

(\* *Information Optics Institute, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004*)

Guo Lurong      Dai Chaoming

(*Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064*)

(Received 15 March 1994; revised 22 August 1994)

**Abstract** The eosin is used to sensitize dichromated gelatin holographic recording material and photoacoustic spectroscopy (PAS) is adopted to measure its absorption spectrum. The experimental results prove that the eosin is a new and valuable spectral sensitized dye for dichromated gelatin. With the sensitization by the eosin, the dichromated gelatin's absorption becomes higher at 514.5 nm. Thus, this material can be advantageously used for recording full-color holograms and making holographic optical elements. At the same time, these results also show that PAS is an extremely effective way for the measurement of spectral sensitization and photochemical processes of holographic recording material.

**Key words** dichromated gelatin (DCG), holographic recording material, eosin, photoacoustic spectroscopy (PAS), spectral sensitization, hologram.